

PRIORITY DOCUMENT
SUBMITTED OR TRANSMITTED IN
COMPLIANCE WITH
RULE 17.1(a) OR (b)

09/936007

대한민국 특허청

KOREAN INDUSTRIAL
PROPERTY OFFICE

EJU

KR01/37

별첨 사본은 아래 출원의 원본과 동일함을 증명함.

This is to certify that the following application annexed hereto
is a true copy from the records of the Korean Industrial
Property Office.

출원번호 : 특허출원 2000년 제 20101 호
Application Number

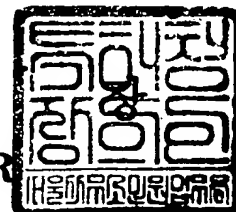
출원년월일 : 2000년 04월 17일
Date of Application

출원인 : 주식회사 엘지화학
Applicant(s)



2000 년 08 월 09 일

특 허 청
COMMISSIONER



【서류명】	특허출원서
【권리구분】	특허
【수신처】	특허청장
【제출일자】	2000.04.17
【발명의 명칭】	다성분계 미세 기공막 및 그의 제조방법
【발명의 영문명칭】	MULTI-COMPONENT MICROPOROUS MEMBRANE AND METHOD FOR PREPARING THE SAME
【출원인】	
【명칭】	주식회사 엘지화학
【출원인코드】	1-1998-001275-0
【대리인】	
【성명】	김성기
【대리인코드】	9-1998-000093-9
【포괄위임등록번호】	1999-011897-6
【대리인】	
【성명】	송병옥
【대리인코드】	9-1998-000288-0
【포괄위임등록번호】	1999-011898-3
【발명자】	
【성명의 국문표기】	이상영
【성명의 영문표기】	LEE, SANG YOUNG
【주민등록번호】	681215-1079318
【우편번호】	305-340
【주소】	대전광역시 유성구 도룡동 381-42 엘지화학 사택아파트 5동 105호
【국적】	KR
【발명자】	
【성명의 국문표기】	박순용
【성명의 영문표기】	PARK, SOON YONG
【주민등록번호】	740822-1932122
【우편번호】	305-340
【주소】	대전광역시 유성구 도룡동 386-1
【국적】	KR

【발명자】

【성명의 국문표기】 경유진
 【성명의 영문표기】 KYUNG,YOU JIN
 【주민등록번호】 741222-2058331
 【우편번호】 152-093
 【주소】 서울특별시 구로구 개봉3동 361-5 (14/2)
 【국적】 KR

【발명자】

【성명의 국문표기】 안병인
 【성명의 영문표기】 AHN,BYEONG IN
 【주민등록번호】 700325-1227011
 【우편번호】 305-340
 【주소】 대전광역시 유성구 도룡동 381-42 엘지사원아파트 9동 30호
 【국적】 KR

【발명자】

【성명의 국문표기】 송헌식
 【성명의 영문표기】 SONG,HEON SIK
 【주민등록번호】 570722-1036718
 【우편번호】 305-340
 【주소】 대전광역시 유성구 도룡동 381-42 엘지사택 9동 502호
 【국적】 KR

【취지】

특허법 제42조의 규정에 의하여 위와 같이 출원합니다. 대리인
 김성
 기 (인) 대리인
 송병옥 (인)

【수수료】

【기본출원료】 20 면 29,000 원
 【가산출원료】 0 면 0 원
 【우선권주장료】 0 건 0 원
 【심사청구료】 0 항 0 원
 【합계】 29,000 원

【첨부서류】

1. 요약서·명세서(도면)_1통

【요약서】

【요약】

본 발명은 다성분계 미세 기공막에 관한 것으로, 특히 폴리프로필렌의 한 가지 성분만으로 구성된 종래의 미세 기공막과는 달리 두 가지 이상의 합성수지 성분으로 구성된 미세 기공막 및 그의 제조방법에 관한 것이다.

본 발명은 이를 위하여, 용매를 사용하지 않고 연신에 의해 제조되는 폴리프로필렌 기재(matrix)의 미세 기공막에 있어서, 상기 기공막의 합성수지 성분이 a) 폴리프로필렌 70 내지 99 중량%; 및 b) 폴리(에틸렌-부틸렌) 공중합체, 폴리(에틸렌-헥센) 공중합체, 폴리(에틸렌-옥텐) 공중합체, 메탈로센 촉매로 제조된 폴리에틸렌, 폴리(에틸렌-비닐아세테이트) 공중합체, 폴리(스티렌-에틸렌) 공중합체, 폴리(스티렌-부틸렌-스티렌) 공중합체, 폴리(스티렌-에틸렌-부틸렌-스티렌) 공중합체, 실란기가 그래프트된 폴리올레핀, 무수말레인산, 또는 아크릴산이 그래프트된 폴리올레핀, 아이오노머 및 아이오노모유도체로 이루어진 군으로부터 1 종 이상 선택되는 고분자 1 내지 30 중량%를 포함하는 다성분계 미세 기공막 및 그의 제조방법을 제공한다.

본 발명의 다성분계 미세 기공막은 종래의 폴리프로필렌 단독 성분의 미세 기공막에 비하여 투과도와 기계적 물성이 모두 우수하다. 또한 리튬 이온 전지 등의 전지 격리막으로 사용될 경우 개선된 투과도 및 기계적 물성으로 전지 성능이 향상되며, 특히 기재를 고결정성 폴리프로필렌으로 사용할 경우 투과도의 현저한 개선으로 인하여 충·방전 특성, 특히 저온에서의 충·방전 특성이 우수하게 되며, 높은 용융 온도로 인하여 막 파단온도가 높아 전지의 안정성 측면에서도 큰 장점을 갖는다.

【색인어】

다성분계 미세 기공막, 격리막, 폴리프로필렌, 공중합체, 투과도, 막 파단온도, 리튬 이온 전지, 리튬 폴리머 전지

【명세서】**【발명의 명칭】**

다성분계 미세 기공막 및 그의 제조방법 {MULTI-COMPONENT MICROPOROUS MEMBRANE AND METHOD FOR PREPARING THE SAME}

【발명의 상세한 설명】**【발명의 목적】****【발명이 속하는 기술분야 및 그 분야의 종래기술】**

- <1> 본 발명은 다성분계 미세 기공막에 관한 것으로, 특히 폴리프로필렌 (polypropylene)의 한 가지 성분만으로 구성된 종래의 미세 기공막과는 달리 두 가지 이상의 합성수지 성분으로 구성된 미세 기공막 및 그의 제조방법에 관한 것이다.
- <2> 미세 기공 막은 다양한 분야에서 널리 이용되고 있는 것으로, 공기 정화, 수처리 등과 같은 여과 막, 전기 분해 또는 전지 등에서 격리막(separator), 가스 교환 막, 인공 장기, 각종 음료 정화 또는 효소의 정제 등과 같이 여러 가지 다양한 용도로 사용될 수 있다.
- <3> 이하에서는 상기 용도 중에서 전지, 특히 리튬 이온 전지에서의 격리막을 중심으로 설명한다.
- <4> 리튬 이온 전지에서는 전해액으로 활성이 높은 유기 용매를 사용하기 때문에 유기 용매와의 반응성이 낮고, 또한 저렴한 폴리올레핀계 수지가 격리막의 재질로 사용되는 경우가 많은데, 이 외의 재질에 관해서는 리튬 이온 전지용 격리막으로서 현재까지 실용화된 것이 없는 실정이다.

- <5> 격리막으로 사용되는 미세 기공막을 제조하는 방법은 크게 건식법과 습식법으로 나눌 수 있으며, 이 중 건식법은 우선 광폭의 원판 필름 제조가 가능하고, 생산공정이 비교적 용이하며, 용제를 사용하지 않으므로 우수한 제조 환경을 제공하고, 대량 생산이 용이하다는 점에서 다른 방법에 비해 장점을 갖는다.
- <6> 건식법을 이용하여 미세 기공막을 제조하는 방법은 미국특허 제3,679,538호, 제3,801,692호, 제3,843,761호, 제4,238,459호, 및 제5,013,439호 등에 기재된 바와 같이 연속적인 냉연신(cold stretching)과 고온연신(hot stretching) 공정을 포함한다. 일반적으로 이와 같은 공정들은 높은 결정화도 및 탄성(elasticity)을 지닌 원판 필름을 냉연신 공정을 거쳐서 연속적으로 고온연신시켜 미세 기공을 형성시킨 후, 열고정(heat setting)에 의해 막 형성을 완성시키는 일련의 공정들을 포함한다.
- <7> 이와 같이 결정성 고분자를 소재로 하여 분리막을 제조하는 건식법에서는 냉연신을 통하여 상대적으로 약한 무정형 부분(amorphous region)이 파열되어 기공이 형성되는데, 순수 고분자만을 사용하므로 용매 오염 등의 문제가 전혀 없는 청정공정(clean process)이라는 장점을 가지고 있으나, 이 공정으로 제조된 격리막은 막의 다공성 및 기공의 크기가 다소 떨어지고, 기공 크기 및 모양의 균일한 조절이 어려우며 격리막의 형태를 유지시키기 위하여 연신율의 증가에도 한계가 있으므로 다공성 향상이 충분치 못하다는 문제점을 가지고 있다. 또한 연신의 이방성(antistropy)으로 인하여 강인성(toughness)과 같은 기계적 물성이 다소 낮다.
- <8> 또한 일반적인 폴리프로필렌 격리막은 용매를 사용하지 않는 연신을 이용하여 제조되는데(건식법), 이 경우 폴리프로필렌 자체 및 제조 방식의 특성으로 인하여 높은 투과

도 및 기계적 물성을 함께 기대할 수는 없다. 막의 투과도와 기계적 물성은 일반적으로 반비례하는 경향을 보이기 때문이다.

【발명이 이루고자 하는 기술적 과제】

<9> 따라서 본 발명은 상기 종래기술의 문제점을 고려하여, 용매를 사용하지 않고 연신에 의해 제조되는 폴리프로필렌 기재(matrix)의 미세 기공막에 있어서, 막의 투과도와 기계적 물성이 모두 향상된 미세 기공막 및 그의 제조방법을 제공하는 것을 목적으로 한다.

【발명의 구성 및 작용】

<10> 본 발명은 상기 목적을 달성하기 위하여, 용매를 사용하지 않고 연신에 의해 제조되는 폴리프로필렌 기재(matrix)의 미세 기공막에 있어서, 상기 기공막의 합성수지 성분이

<11> a) 폴리프로필렌 70 내지 99 중량%; 및

<12> b) 폴리(에틸렌-부틸렌) 공중합체, 폴리(에틸렌-헥센) 공중합체, 폴리(에틸

<13> 렌-옥텐) 공중합체, 메탈로센 촉매로 제조된 폴리에틸렌, 폴리(에틸렌-

<14> 비닐아세테이트) 공중합체, 폴리(스티렌-에틸렌) 공중합체, 폴리(스티렌-

<15> 부틸렌-스티렌) 공중합체, 및 폴리(스티렌-에틸렌-부틸렌-스티렌) 공중

<16> 합체, 실란기가 그래프트된 폴리올레핀, 무수말레이산, 또는 아크릴산이

<17> 그래프트된 폴리올레핀, 아이오노머, 아이오노머 유도체로 이루어진 군

<18> 으로부터 1 종 이상 선택되는 고분자 1 내지 30 중량%

<19> 를 포함하는 다성분계 미세 기공막 및 그의 제조방법을 제공한다.

<20> 이하에서 본 발명을 상세하게 설명한다.

<21> 본 발명은 폴리프로필렌과 약간의 상용성을 갖는(semi-compatible) 고분자들을 폴리프로필렌에 소량 블렌딩하여 원판 필름을 성형한 후, 종래의 건식법과 유사한 방법으로 미세 기공막을 제조한다.

<22> 본 발명의 폴리프로필렌에 첨가되는 고분자들은 폴리프로필렌과 상용성이 크면 폴리프로필렌 고유의 결정 구조를 파괴하여 연신법에 의한 기공 형성을 어렵게 하고, 상용성이 너무 나쁘면 고른 두께 분포를 지닌 필름 성형이 어렵게 되어 설령 막이 제조되어도 두 성분들 사이의 계면 특성이 나빠져서 좋은 기계적 물성을 기대하기 어렵게 된다. 따라서 적절한 상용성을 갖는 고분자의 선택이 중요하다.

<23> 이러한 고분자들을 적절히 선택하여 폴리프로필렌과 용융 블렌딩하여 폴리프로필렌 내부에 잘 분산시키면 폴리프로필렌 기공 형성을 용이하게 하여 투과도를 개선시키고, 또한 외부 자극에 대하여 충격 완충 부분으로 작용하여 기계적 물성을 향상시킨다.

<24> 본 발명의 폴리프로필렌에 첨가되는 고분자들은 주로 폴리올레핀인데, 대표적인 예는 폴리(에틸렌-부틸렌) 공중합체(poly(ethylene-butylene) copolymer), 폴리(에틸렌-헥센) 공중합체(poly(ethylene-hexene) copolymer), 폴리(에틸렌-옥텐) 공중합체(poly(ethylene-octene) copolymer), 메탈로센(metallocene) 촉매로 제조된 폴리에틸렌(polyethylene), 폴리(에틸렌-비닐아세테이트) 공중합체(poly(ethylene-vinylacetate) copolymer), 폴리(스티렌-에틸렌) 공중합체(poly(styrene-ethylene) copolymer), 폴리(스티렌-부틸렌-스티렌) 공중합체(poly(styrene-butylene-styrene) copolymer), 폴리(스티렌-에틸렌-부틸렌-스티렌) 공중합체(poly(styrene-ethylene-butylene-styrene) copolymer), 실란(silane)기가 그래프트(graft)된 폴리올레핀, 무수말레이산(maleic

anhydride), 또는 아크릴산(acrylic acid) 등이 그래프트된 폴리올레핀, 아이오노머(ionomer), 및 이들의 유도체들 등이며, 이들 중 적어도 1 종 이상을 선택하여 폴리프로필렌과 함께 용융 블렌딩하여 미세 기공막을 제조한다.

<25> 상기 메탈로센 촉매로 제조된 폴리에틸렌(polyethylene)은 분자량 분포의 차이가 적어야 본 발명의 목적에 적합한 것으로, 메탈로센 촉매로 제조되지 않고 일반적인 지글러-나타(ziegler-natta) 촉매로 제조된 폴리에틸렌은 에틸렌과 함께 첨가되는 모노머(comonomer) 및 분자량 분포의 차이로 인하여 폴리프로필렌과의 계면 특성이 좋지 않게 되어 높은 기계적 물성을 얻기가 어렵기 때문에 본 발명에서는 적합하지 못하다.

<26> 한편, 상기 여러 가지 공중합체들은 중합방법에 따라서 그 구조가 랜덤(random) 또는 블록(block) 형태를 가질 수 있는데, 두 구조 모두 적용할 수 있으며, 그 중에서 특히 블록 구조가 더 바람직하다.

<27> 상기 첨가되는 고분자들은 전체 조성에서 1 내지 30 중량% 첨가되어 블렌딩되는 것이 바람직하다. 30 중량% 이상이면 기계적 물성은 증가하나, 투과도의 향상을 기대하기가 어렵게 된다.

<28> 본 발명의 미세 기공막에 있어서 기재(matrix)로 사용되는 폴리프로필렌은 수 평균 분자량(number average molecular weight)이 20,000 이상인 일반적인 것을 사용하여도 무방하나, 특히 일반 범용 폴리프로필렌에 비해 입체 규칙성이 높은 고결정성 폴리프로필렌을 사용하면 더 큰 효과를 얻을 수 있다. 이는 일반 범용 폴리프로필렌은 결정화도가 50 % 미만인 것에 비하여, 고결정성 폴리프로필렌은 결정화도가 50 % 이상으로 입체 규칙성이 높고(high isotactic), 용융 온도, 용융열 및 결정화 온도가 높은 특성을 보이며, 고강성, 고내열, 고충격, 내스크레치, 높은 찢어짐 안정성 등 여러 가지 기계적 물성

에서 우수하다.

<29> 일반 범용 폴리프로필렌과 고결정성 폴리프로필렌의 구분은 여러 가지 방법이 있는데, 그 중에서 용융 온도, 결정화 온도, 결정화도, 펜타드(pentad, 또는 isotacticity) 분율, 아탁틱(atatic) 분율 등으로 구분하는 것이 대표적이다. 용융 온도, 결정화 온도는 DSC(dynamic scanning calorimeter)를 이용하여 측정하는데, 일반 범용 폴리프로필렌은 용융 온도가 160~163 °C, 결정화 온도가 117~120 °C인데 비하여, 고결정성 폴리프로필렌은 용융 온도가 164 °C 이상, 결정화 온도가 125 °C 이상의 높은 값을 나타낸다. 결정화도는 DSC, 또는 XRD(x-ray diffractometer) 등으로 측정하는데, 약 50 % 이상인 것을 고결정성 폴리프로필렌이라고 칭하고 있다. 펜타드 분율은 C^{13} NMR 등으로 측정하는데, 일반 범용 폴리프로필렌은 93~95 %인데 비하여, 고결정 폴리프로필렌은 약 95 % 이상을 나타낸다. 아탁틱 분율은 크실렌(xylene)을 이용하여 측정하는데, 일반 범용 폴리프로필렌은 5 % 이상의 값을 나타내는데 비하여, 고결정성 폴리프로필렌은 5 % 미만의 아탁틱 분율을 나타낸다. 고결정성 폴리프로필렌은 상기 여러 가지 물성 중 어느 하나의 물성을 만족하여도 결정화도가 50 % 이상인 고결정성 폴리프로필렌으로 구분할 수 있다.

<30> 본 발명의 기재인 폴리프로필렌은 결정화도가 50 % 이상인 고결정성 폴리프로필렌을 사용한 경우가 매우 향상된 배향 균일도 및 정도를 나타내는 것이 밝혀졌다. 즉, 이를 이용하여 미세 기공막을 제조하면 종래의 미세 기공막에 비하여 매우 균일한 기공 크기 분포, 높은 기공 밀도, 및 다공성을 나타내어 개선된 투과 물성을 보임을 관찰할 수 있었고, 높은 결정성으로 인하여 향상된 기계적 물성을 나타내었다.

<31> 또한 상기 폴리프로필렌은 수평균분자량, 중량평균분자량, 또는 분자량 분포가 서

로 다른 고결정성 폴리프로필렌, 및 범용 폴리프로필렌으로 이루어진 군으로부터 1 종 이상 선택될 수도 있다.

<32> 본 발명에서는 상기에서 설명한 다성분계의 블렌딩으로 제조한 원판 필름을 건식법으로 가공하여 미세 기공막을 제조한다. 특히 이 미세 기공막을 리튬 이온 전지의 격리막으로 사용할 경우 개선된 투과도, 및 기계적 물성으로 인하여 전지 성능이 향상되며, 특히 기재인 폴리프로필렌을 고결정성 폴리프로필렌으로 선택하여 사용할 경우 투과도의 현저한 개선으로 인하여 충·방전 특성이 우수하게 되며, 그 중에서도 저온에서의 특성이 우수한 장점을 가지게 된다. 또한 높은 용융 온도로 인하여 막 파단 온도가 높아 전지의 안정성 측면에서 큰 장점을 가지게 된다.

<33> 또한 리튬 전지에 있어서 적층(laminate) 막의 일부로 사용될 때 높은 투과도와 기계적 물성은 더욱 우수한 전지 특성을 제공할 수 있으며, 겔(gel) 상의 고분자 전해질을 사용하는 리튬 폴리머 전지에 있어서도 격리막으로 사용될 때 우수한 전지 특성을 제공할 수 있다. 예를 들면 본 발명의 미세 기공막의 양쪽 면에 겔 상의 고분자 전해질을 코팅(coating)하여 제조하는 것으로, 고분자 전해질의 취약한 투과도와 기계적 물성을 본 발명의 우수한 투과도와 기계적 물성으로 보완할 수 있다.

<34> 또한 본 발명의 미세 기공막은 통기도가 300 초/100cc 이하인 경우 각종 리튬 전지의 특성에도 부합할 수 있다.

<35> 본 발명의 미세 기공막의 제조방법은 다음의 단계를 포함한다.

<36> a) 혼련(mixing) : 폴리프로필렌 및 여기에 첨가되는 고분자들을 텀블 블렌더(tumble blender)로 건조 혼련(dry blending)시키거나, 또는 압출기 등으로 용융 혼련

(melt blending)시킨다.

<37> b) 원판 필름의 제조 : 상기에서 혼련된 혼합물을 T-다이(T-die), 또는 원형 관 다이(tubular die)가 부착된 압출기(extruder)로 압출하여 원판 필름을 제조한다.

<38> c) 어닐링(annealing) : 결정화도 및 탄성 복원율을 높이기 위하여 상기에서 제조된 원판 필름을 건조 오븐에서 폴리프로필렌의 용융점 이하의 온도에서 어닐링시킨다.

<39> d) 저온 연신 : 상기에서 어닐링시킨 필름을 롤(roll), 또는 기타 다른 연신기를 이용하여 상온 이하의 온도에서 연신시켜 필름에 미세 균열을 생성시킨다.

<40> e) 고온 연신 : 롤(roll), 또는 기타 다른 연신기를 이용하여 폴리프로필렌의 용융점 이하의 온도에서 상기 저온 연신 등에 의해 생성된 미세 균열을 연신시켜 원하는 크기의 미세 기공을 형성하며, 막의 기계적 물성을 부여한다.

<41> f) 열고정 : 상기 고온 연신이 완료된 후, 폴리프로필렌의 용융점 이하의 온도에서 장력을 받은 상태 그대로 일정 시간 열고정시킨다.

<42> 상기 단계들은 최적의 물성을 갖는 미세 기공막의 제조에 대하여 설명한 것이며, 원하는 최종 물성에 따라서 일부 단계를 생략하거나 추가 공정을 부가할 수 있으며, 각 단계들 중의 일부는 순서도 변경될 수 있다.

<43> 이하의 실시예 및 비교예를 통하여 본 발명을 더욱 상세하게 설명한다. 단, 실시예는 본 발명을 예시하기 위한 것이지 이들만으로 한정하는 것이 아니다.

<44> [실시예]

<45> 이하의 실시예 및 비교예를 통하여 제조되는 미세 기공막은 하기 항목에 따라서 평가하였다.

- <46> a) 두께;
- <47> b) 통기도(air permeability) : JIS P8117;
- <48> c) 인장강도(tensile strength), 인장 탄성율(tensile modulus), 및 파단신율
(elongation at break) : ASTM D882;
- <49> d) 돌자강도(puncture resistance); 및
- <50> e) 막파단 온도(melt-integrity temperature)

<51> 실시예 1

- <52> 기재로 고결정성 폴리프로필렌을 사용하고, 첨가 고분자로 폴리(에틸렌-부틸렌) 공중합체를 사용하여 원판 필름을 제조하고, 이 원판 필름을 건식법으로 연신하여 미세 기공막을 제조하였다.

<53> (혼련)

- <54> 용융지수 2.0 g/10분, 밀도 0.91 g/cc, DSC로 측정된 용융 온도 167 ℃, 결정화 온도 135 ℃, 결정화도 58 %인 고결정성 폴리프로필렌 90 중량%와 용융지수 2.5 g/10분, 밀도 0.9 g/cc인 폴리(에틸렌-부틸렌) 공중합체 10 중량%를 텀블 블렌더를 이용하여 건조 혼련하였다.

<55> (원판 필름 제조)

- <56> 상기 혼련물을 T-다이가 부착된 일축 압출기(single screw extruder) 및 권취장치(take-up device)를 이용하여 원판 필름을 제조하였다. 이때의 압출온도는 200 ℃이고, 권취장치의 냉각 롤(roll) 온도는 60 ℃, 권취속도는 20 m/분, 권취비는 90 이었다.

<57> (어닐링)

- <58> 상기에서 제조된 원판 필름을 건조 오븐에서 160 ℃의 온도로 1 시간 동안 어닐링 하였다.
- <59> (저온 연신)
- <60> 어닐링 후 필름을 롤 연신 방식을 이용하여 상온에서 초기 길이에 대하여 50 %의 연신 배율로 1 축 연신시켰다.
- <61> (고온 연신)
- <62> 저온 연신 후 필름을 롤 연신 방식을 이용하여 140 ℃의 온도에서 100 %의 연신 배율로 고온 1축 연신시켰다.
- <63> (열고정)
- <64> 고온 연신 후 140 ℃의 온도에서 장력을 받은 상태로 10 분간 열고정을 시킨 후 냉각하여 미세 기공막을 제조하였다.
- <65> 제조된 미세 기공막의 여러 가지 물성을 표 1에 나타내었다.
- <66> 표 1을 살펴보면, 다성분 블렌드를 이용하여 제조한 미세 기공막의 통기도 및 기계적 물성이 폴리프로필렌 단독 성분의 비교예 1 및 비교예 2에 비하여 현저히 개선되었음을 알 수 있으며, 특히 전지용 격리막으로 사용될 때 중요한 막과단 온도는 비교예 1에 비하여 크게 상승하였음을 볼 수 있다. 또한 기계적 물성에 있어서, 돌자강도 등의 물성이 크게 향상되었음을 알 수 있다.

<67> 실시예 2

- <68> 기재로서 상기 실시예 1에서 사용한 고결정성 폴리프로필렌을 사용하고, 첨가 고분자로 메탈로센 촉매를 사용하여 제조된 폴리에틸렌을 첨가하여 원판 필름을 제조한 것을

제외하고는 상기 실시예 1과 동일한 방법으로 미세 기공막을 제조하였다. 메탈로센 촉매를 사용하여 제조된 폴리에틸렌의 용융지수는 1.0 g/10분, 밀도는 0.935 g/cc이었다. 제조된 미세 기공막의 여러 가지 물성을 표 1에 나타내었다.

<69> 표 1을 살펴보면, 제조된 미세 기공막의 통기도, 기계적 물성 및 막과단 온도가 우수함을 알 수 있으며, 특히 인장 탄성율이 크게 개선되었음을 알 수 있다. 이는 메탈로센 촉매로 사용하여 제조된 폴리에틸렌의 고유 특성에 기인한 것으로 볼 수 있다.

<70> 실시예 3

<71> 기재로서 상기 실시예 1에서 사용한 고결정성 폴리프로필렌을 사용하고, 첨가 고분자로 실시예 1에서 사용한 폴리(에틸렌-부틸렌) 공중합체 및 실시예 2에서 사용한 메탈로센 촉매를 사용하여 제조된 폴리에틸렌을 첨가하여 원판 필름을 제조한 것을 제외하고는 상기 실시예 1과 동일한 방법으로 미세 기공막을 제조하였다. 원판 필름의 조성 블렌드 비는 고결정성 폴리프로필렌 90 중량%, 폴리(에틸렌-부틸렌) 공중합체 5 중량%, 메탈로센 촉매를 사용하여 제조된 폴리에틸렌 5 중량% 이었다. 제조된 미세 기공막의 여러 가지 물성을 표 1에 나타내었다.

<72> 표 1을 살펴보면, 제조된 미세 기공막의 통기도, 기계적 물성 및 막과단 온도가 우수함을 알 수 있다.

<73> 실시예 4

<74> 기재로서 상기 실시예 1에서 사용한 고결정성 폴리프로필렌을 사용하고, 첨가 고분자로 폴리(스티렌-부틸렌-스티렌) 공중합체를 첨가하여 원판 필름을 제조한 것을 제외하고는 상기 실시예 1과 동일한 방법으로 미세 기공막을 제조하였다.

폴리(스티렌-부틸렌-스티렌) 공중합체 내부의 스티렌 분율은 70 중량%이었다. 제조된 미세 기공막의 여러 가지 물성을 표 1에 나타내었다.

<75> 표 1을 살펴보면, 제조된 미세 기공막의 통기도, 기계적 물성 및 막파단 온도가 우수함을 알 수 있으며, 특히 인장 탄성율이 개선되었음을 알 수 있다.

<76> 비교예 1

<77> 제2의 고분자는 첨가하지 않고 기재로서 일반 범용 폴리프로필렌만을 사용하여 원판 필름을 제조한 것을 제외하고는 상기 실시예 1과 동일한 방법으로 미세 기공막을 제조하였다. 사용된 일반 범용 폴리프로필렌은 용융지수 2.0 g/10분, 밀도 0.9 g/cc, DSC로 측정된 용융 온도 162 °C, 결정화 온도 119 °C, 결정화도 48 %이었다. 제조된 미세 기공막의 여러 가지 물성을 표 1에 나타내었다.

<78> 비교예 2

<79> 제2의 고분자는 첨가하지 않고 기재로서 상기 실시예 1에서 사용한 고결정성 폴리프로필렌만을 사용하여 원판 필름을 제조한 것을 제외하고는 상기 실시예 1과 동일한 방법으로 미세 기공막을 제조하였다. 제조된 미세 기공막의 여러 가지 물성을 표 1에 나타내었다.

<80>

【표 1】

구 분	실시예 1	실시예 2	실시예 3	실시예 4	비교예1	비교예 2
두께(μm)	20	20	20	20	20	20
통기도(sec/100cc)	140	160	155	165	460	220
인장강도(kgf/cm ²)	1200	1050	1120	1100	580	750
인장탄성율(kgf/cm ²)	4900	6400	5700	5900	2300	3000
파단신율(%)	55	45	50	50	40	35
돌자강도(g)	220	150	185	160	105	120
막파단온도(℃)	168	168	168	168	163	168

【발명의 효과】

<81> 본 발명의 다성분계 미세 기공막은 종래의 폴리프로필렌 단독 성분의 미세 기공막에 비하여 투과도와 기계적 물성이 모두 우수하다. 또한 리튬 이온 전지 등의 전지 격리막으로 사용될 경우 개선된 투과도 및 기계적 물성으로 전지 성능이 향상되며, 특히 기재를 고결정성 폴리프로필렌으로 사용할 경우 투과도의 현저한 개선으로 인하여 충·방전 특성, 특히 저온에서의 충·방전 특성이 우수하게 되며, 높은 용융 온도로 인하여 막 파단온도가 높아 전지의 안정성 측면에서도 큰 장점을 갖는다.

【특허청구범위】**【청구항 1】**

용매를 사용하지 않고 연신에 의해 제조되는 폴리프로필렌 기재(matrix)의 미세 기공막에 있어서, 상기 기공막의 합성수지 성분이

- a) 폴리프로필렌 70 내지 99 중량%; 및
- b) 폴리(에틸렌-부틸렌) 공중합체, 폴리(에틸렌-헥센) 공중합체, 폴리(에틸렌-옥텐) 공중합체, 메탈로센 촉매로 제조된 폴리에틸렌, 폴리(에틸렌-비닐아세테이트) 공중합체, 폴리(스티렌-에틸렌) 공중합체, 폴리(스티렌-부틸렌-스티렌) 공중합체, 및 폴리(스티렌-에틸렌-부틸렌-스티렌) 공중합체, 실란기가 그래프트된 폴리올레핀, 무수말레이산, 또는 아크릴산이 그래프트된 폴리올레핀, 아이오노머, 아이오노머 유도체로 이루어진 군으로부터 1 종 이상 선택되는 고분자 1 내지 30 중량%

를 포함하는 다성분계 미세 기공막.

【청구항 2】

제 1 항에 있어서,

상기 a)의 폴리프로필렌은 수평균분자량이 20,000 이상이며, 밀도가 0.905 g/cc 이상이며, 용융 온도 164 ℃ 이상, 결정화 온도 125 ℃ 이상, 결정화도 50 % 이상, 펜타드 분율 95 % 이상, 및 아탁틱 분율 5 % 미만으로 이루어진 물성 군 중에서 적어도 어느 하나 이상의 물성을 만족하는 고결정성 폴리프로필렌인 다성분계 미세 기공막.

【청구항 3】

제 1 항에 있어서,

상기 a)의 폴리프로필렌은 수평균분자량, 중량평균분자량, 또는 분자량 분포가 서로 다른 고결정성 폴리프로필렌, 및 범용 폴리프로필렌으로 이루어진 군으로부터 1 종 이상 선택되는 폴리프로필렌 블렌드인 다성분계 미세 기공막.

【청구항 4】

제 1 항에 있어서,

상기 미세 기공막의 통기도가 300 초/100cc 이하인 다성분계 미세 기공막.

【청구항 5】

제 1 항에 있어서,

상기 미세 기공막의 막 파단온도가 163 ℃ 이상인 다성분계 미세 기공막.

【청구항 6】

용매를 사용하지 않고 연신에 의해 제조되는 폴리프로필렌 기재(matrix)의 미세 기공막의 제조방법에 있어서

a) i) 폴리프로필렌 70 내지 99 중량%; 및

ii) 폴리(에틸렌-부틸렌) 공중합체, 폴리(에틸렌-헥센) 공중합체, 폴리

(에틸렌-옥텐) 공중합체, 메탈로센 촉매로 제조된 폴리에틸렌, 폴리

(에틸렌-비닐아세테이트) 공중합체, 폴리(스티렌-에틸렌) 공중합체,

폴리(스티렌-부틸렌-스티렌) 공중합체, 및 폴리(스티렌-에틸렌-부틸

렌-스티렌) 공중합체, 실란기가 그래프트된 폴리올레핀, 무수말레이산, 또는 아크릴산이 그래프트된 폴리올레핀, 아이오노머, 아이오노머 유도체로 이루어진 군으로부터 1 종 이상 선택되는 고분자 1 내지 30 중량%

의 비율로 합성수지 원료를 혼련하는 단계;

- b) 상기 혼련물을 압출기에 투입하여 원판 필름을 제조하는 단계;
 - c) 상기 원판 필름을 폴리프로필렌 용융점 이하의 온도에서 어닐링시키는 단계;
 - d) 어닐링된 필름을 상온 이하의 온도에서 저온 연신시키는 단계;
 - e) 저온 연신된 필름을 폴리프로필렌 용융점 이하의 온도에서 고온 연신시키는 단계; 및
 - f) 고온 연신된 필름을 폴리프로필렌 용융점 이하의 온도에서 장력이 부여된 상태로 열고정시키는 단계
- 를 포함하는 다성분계 미세 기공막의 제조방법.

【청구항 7】

제 6 항에 있어서,

상기 a)단계 i)의 폴리프로필렌은 수평균분자량이 20,000 이상이며, 밀도가 0.905 g/cc 이상이며, 용융 온도 164 ℃ 이상, 결정화 온도 125 ℃ 이상, 결정화도 50 % 이상, 펜타드 분율 95 % 이상, 및 아탁틱 분율 5 % 미만으로 이루어진 물성 군 중에서 적어도

어느 하나 이상의 물성을 만족하는 고결정성 폴리프로필렌인 다성분계 미세 기공막의 제조방법.

【청구항 8】

제 6 항에 있어서,

상기 a)단계 i)의 폴리프로필렌은 수평균분자량, 중량평균분자량, 또는 분자량 분포가 서로 다른 고결정성 폴리프로필렌, 및 범용 폴리프로필렌으로 이루어진 군으로부터 1 종 이상 선택되는 폴리프로필렌 블렌드인 다성분계 미세 기공막의 제조방법.

【청구항 9】

제 1 항 기재의 다성분계 미세 기공막을 포함하는 전지 격리막.

【청구항 10】

제 1 항 기재의 다성분계 미세 기공막을 격리막으로 사용하는 리튬 이온 전지, 또는 리튬 폴리머 전지.